

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-297163

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/304

3 4 1 T

L

G 0 3 F 1/08

Z

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/ 30

5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-88551

(71) 出願人 000158150

岩手東芝エレクトロニクス株式会社

岩手県北上市北工業団地6番6号

(22) 出願日

平成6年(1994)4月26日

(71) 出願人 000105040

クロリンエンジニアズ株式会社

東京都江東区深川2丁目6番11号 富岡橋ビル

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

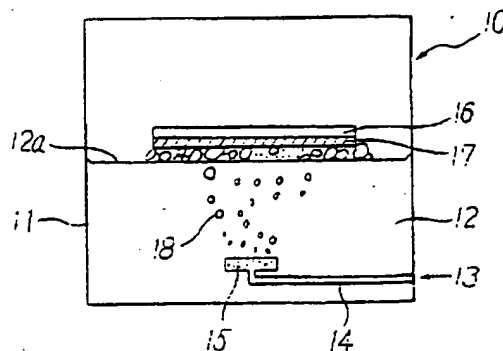
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被膜除去方法および被膜除去剤

(57) 【要約】

【目的】 ウエーハに付着する有機被膜や金属汚染被膜等の被膜を簡便に効率的に除去できる被膜除去方法およびそのための被膜除去剤を提供する。

【構成】 被膜除去方法は、希フッ化水素水溶液と希塩酸との混合液等の酸の水溶液(12)の中にオゾン(13)を注入する工程と、この注入する工程により生じる気泡(18)にウエーハ等の基台(16)に付着された有機被膜または金属汚染被膜等の被膜(17)を接触させこの被膜(17)を基台(16)から除去する工程を備えることを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

液と希塩酸とを混合して得られる混合液12が収められている。この混合液12中の希フッ化水素水溶液と希塩酸の重量%は約0.5%である。また、混合液12の温度は常温範囲の温度であり、例えば25℃である。容器11の底部の近傍にはオゾン13を混合液12中へ注入するためのガラス製バブラー14が取り付けられている。ガラス製バブラー14の一端から40000ppm~90000ppmの範囲にある濃度のオゾンが注入される。ガラス製バブラー14の他端にはオゾン13を混合液12中へ放散するための円盤状の放散部15が固着されている。放散部15の上部には小さな穴が多数開けられている。混合液12の上面12aの上方近傍には、図示しない支持手段により基台としてのSiのウエーハ16が混合液12の上面12aと水平になるように支持されている。ウエーハ16の下面には除去しようとする有機被膜の例としてフォトレジスト17が付着されている。混合液12の上面12aの上方の空間は図示しない排気系により排気されるようになっており、この空間の圧力の値は常圧、例えば約1気圧である。

【0015】被膜除去装置10において、ガラス製バブラー14の一端からオゾンを注入すると気泡18が発生する。図2に、有機被膜-酸の水溶液-オゾンとの間に界面反応の様子を示す。気泡18は、図2に示すように、内側にあるオゾンの気泡20とこの外側にある希フッ化水素水溶液または希塩酸からなる気泡19から構成されている。気泡18は混合液2中を上昇した後、混合液2外へ出て、ウエーハ16の下面のフォトレジスト17にぶつかって接触する。この結果、フォトレジスト17と、希フッ化水素水溶液または希塩酸と、オゾンとの間に、有機被膜-酸の水溶液-オゾンとによる界面反応が進行する。まずオゾンが有機被膜と接触してオゾンと有機被膜との中間体が形成され、この中間体が酸の水溶液によりウエーハから離脱される。中間体がウエーハの表面から離脱されると、再びオゾンが中間体を形成する。このような過程を繰り返して有機被膜がウエーハから除去される。

【0016】次に、図3および図4を参照して、被膜除去装置10を用いて有機被膜を除去することを試みた結果について説明する。図3はオゾン(O<sub>3</sub>)の濃度(ppm)に対する有機被膜除去速度(オングストローム/min)の関係を示す。図3からわかるように、有機被膜除去速度はオゾン濃度に対して比例的に早くなる。オゾン濃度が40000ppmのときの有機被膜除去速度は2200(オングストローム/min)であり、オゾン濃度が60000ppmのときの有機被膜除去速度は3000(オングストローム/min)であり、オゾン濃度が80000ppmのときの有機被膜除去速度は3800(オングストローム/min)である。

【0017】図4はオゾン濃度が60000ppmのときの、オゾン添加時間(min)と有機被膜除去量(オ

ングストローム)の関係を示す。図4からわかるように、有機被膜除去量(オングストローム)はオゾン添加時間(min)に対して比例的に増加する。図4により、例えば有機被膜の厚さが15000オングストロームのときの被膜除去に要する処理時間は約5~6分であり、30000オングストロームでは10~11分である。

【0018】また、フォトレジスト17等の有機被膜の代わりに、ウエーハ16の下面にNa、Fe、Al、Cu、あるいはZn等からなる金属汚染被膜を付着されている場合についても、被膜除去装置10を用いて被膜を除去することを試みた。Na、Fe、Al、Cu、あるいはZn等は $10^{14} \sim 10^{15}$ (atoms/cm<sup>2</sup>)程度強制汚染したウエーハを用いた。この結果、これらの金属汚染被膜が90%以上除去することができた。

【0019】本実施例の構成によれば、約0.5重量%(w%)という比較的稀薄な薬品である混合液12に40000~90000ppmのオゾンを注入するだけで、フォトレジスト17等の有機被膜を容易に除去することができる。また、稀薄な薬品である混合液12を用いるので、洗浄等の後処理が大幅に容易になる。

【0020】また、従来のドライ方式による酸素プラズマによる300~400℃という高温の熱分解反応や、ウェット方式による脱水分解反応とは異なり、常温および常圧の環境条件で、しかも比較的短時間で有機被膜を除去することができる。この結果、アルミ配線の突起異常や有機被膜自身の硬化を生じさせない。

【0021】また、Na、Fe、Al、Cu、あるいはZn等の金属汚染被膜を90%以上も除去することができる。

【0022】なお、以上に述べた実施例において、希フッ化水素水溶液と希塩酸とを混合して得られる混合液12について説明したが、本発明はこれに限らず、混合液は酸の水溶液であればよい。被膜を除去するためには、酸の水溶液の中にオゾンを注入して生じる気泡がオゾンと酸の水溶液とから構成されていれよいのである。したがって、例えば、酸の水溶液として、フッ化水素水溶液と硫酸の混合液でもよい。また、オゾンの濃度は約40000ppmから約90000ppmの範囲について示したが、本発明はこれに限らず、この範囲にある濃度よりも濃くともよく、またより薄くともよい。また、本発明は図1または図2に限定されるものではない。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の構成によれば、基台に付着した有機被膜や金属汚染被膜等の被膜を基台から簡便に効率的に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による被膜除去方法の実施例に使用する被膜除去装置を示す断面図。

REST AVAILABLE COPY

## 【補正内容】

【請求項5】基台に付着された被膜に接触させこの被膜を基台から除去するための被膜除去剤であって、希弗化水素水溶液、希塩酸または希弗化水素水溶液と希塩酸との混合液のいずれかの中にオゾンを入力して生成される気泡からなることを特徴とする被膜除去剤。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】ここで、前記酸の水溶液が希弗化水素水溶液、希塩酸または希弗化水素水溶液と希塩酸との混合液であることが好適である。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明による被膜除去剤は、基台に付着された被膜に接触させこの被膜を基台から除去するための

被膜除去剤であって、希弗化水素水溶液、希塩酸または希弗化水素水溶液と希塩酸との混合液の中にオゾンを入力して生成される気泡からなることを特徴とする。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】なお、以上に述べた実施例において、希フッ化水素水溶液と希塩酸とを混合して得られる混合液12について説明したが、本発明はこれに限らず、希フッ化水素水溶液でもよく、また希塩酸でもよく、酸の水溶液であればよい。被膜を除去するためには、酸の水溶液の中にオゾンを入力して生じる気泡がオゾンと酸の水溶液とから構成されていけばよいのである。したがって、例えば、酸の水溶液として、フッ化水素水溶液と硫酸の混合液でもよい。また、オゾンの濃度は約40000ppmから約90000ppmの範囲について示したが、本発明はこれに限らず、この範囲にある濃度よりも濃くともよく、またより薄くともよい。また、本発明は図1または図2に限定されるものではない。

## フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示面所

H01L 21/308

G

// B08B 3/08

A 2119-3B

(72)発明者 大野 伶子

岩手県北上市北工業団地6番6号 岩手東  
芝エレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 松岡 輝美

岡山県岡山市東港緑町2-12-8-205